

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/051875 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 2/06, 214/18 Nobuhiko [JP/JP]. 深川 亮一 (FUKAGAWA, Ryoichi) [JP/JP]. 田野 恵祐 (TANO, Keisuke) [JP/JP]. 谷澤 大輔 (TANIZAWA Daisuke) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10831
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 11 日 (11.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US.
特願 2000-390294
2000 年 12 月 22 日 (22.12.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 津田 暢彦 (TSUDA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMERS

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体の製造方法

(57) Abstract: The invention provides a process by which a fluoropolymer capable of forming a coating film excellent in mechanical properties, solvent resistance and chemical resistance can be efficiently produced at a high polymerization rate without CFC or HCFC having high ozone depletion potential, specifically, a process for producing a fluoropolymer by polymerizing a monomer component containing a fluoroolefin in a polymerization medium, where the polymerization medium is a fluorine-containing solvent which has an ozone depletion potential of 0 and the solubility of hydroxybutyl vinyl ether in which is 0.5 % or above.

(57) 要約:

重合速度が大きくて、かつオゾン破壊係数の大きなCFC、HCFCを使用することなく、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の力学特性、耐溶剤性、耐薬品性に優れる含フッ素重合体を効率よく製造できる方法を提供する。フルオロオレフィンを含む単量体を重合媒体中で重合して含フッ素重合体を製造するにあたり、該重合媒体としてオゾン破壊係数が0であり、さらにヒドロキシブチルビニルエーテルの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を使用する。

WO 02/051875 A1

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

含フッ素重合体の製造方法

技術分野

本発明は含フッ素重合体の製造方法に関し、詳しくは、環境破壊をもたらすことの少ない重合媒体を用いて得られる組成分布の変動が少ない含フッ素重合体であって、耐衝撃性、外観に優れた塗膜を形成しうる含フッ素重合体を効率よく製造する方法に関する。

背景技術

近年、含フッ素重合体は耐熱性、耐溶剤性、耐候性、耐薬品性などに優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に利用されている。

含フッ素重合体の製造方法としては、溶液重合法や懸濁重合法、乳化重合法が知られており、溶液重合法や懸濁重合法の重合媒体としては、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）などの不活性溶媒が、高分子量の共重合体を与えることや重合速度などの点から通常用いられている。CFCの具体例としては、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ （CFC113）、 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ （CFC114）などがあげられ、またHCFCの例としては、 $\text{CH}_3\text{FCCl}_2\text{F}$ （HCHC141b）、 $\text{CH}_3\text{FCClF}_2$ （HCFC142b）などがあげられるが、取り扱いの点からCFCが主に用いられていた。

しかし、オゾン層破壊が地球規模の環境破壊問題として国際的に取りあげられ、その原因物質として特定のCFC、HCFCの使用が禁止されるに至った。そのため、含フッ素重合体を製造する際に用いるCFC、HC

F Cの代替品開発の要請が大きい。

このC F Cの代替品としては、水素原子を含むヒドロフルオロカーボン(H F C)、フルオロカーボン(F C)が、小さなオゾン破壊係数を有するため提案されている。しかし、塩素を含まない溶剤を重合溶媒として使用した場合には、重合速度の低下の他に、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の外観、力学特性が低下するなどの問題があった。

また、WO 9 9 4 8 9 3 7には、ビニリデンフルオライドの共重合体を、H F C溶媒中で重合する技術が開示されているが、ビニリデンフルオライド共重合体以外の重合性に関する示唆はなく、さらに特定のモノマー溶解性を有するフッ素系溶剤が、ビニリデンフルオライドを含まないフルオロオレフィンの組み合わせにおいて重合効率面、応用特性面で有利であることも記載してはいない。

本発明は、このような背景のもとで、重合速度が大きくて、かつオゾン破壊係数の大きなC F C、H C F Cを使用することなく、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の力学特性、耐溶剤性、耐薬品性に優れる含フッ素重合体を効率よく製造する方法の提供を目的とする。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、オゾン破壊係数が0であり、ヒドロキシブチルビニルエーテル(H B V E)の溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を重合媒体として用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。

すなわち本発明は、フルオロオレフィンを含む単量体を重合媒体中で重合して含フッ素重合体を製造するにあたり、該重合媒体としてオゾン破壊係数が0であり、さらにH B V Eの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を使用する含フッ素重合体の製造方法に関する。

前記単量体としては、フルオロオレフィンの1種または2種以上、さらに要すれば炭化水素系単量体および／または官能基含有炭化水素系単量体を含む単量体混合物が適用できる。官能基含有炭化水素系単量体としては、HBVEが好ましい。

前記重合媒体は、好ましくは $R_fCH_2R_f$ （式中、 R_f は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～3、特に炭素数1または2のパーフルオロあるいはフルオロアルキル基）である。より具体的には、 $CF_3CH_2CHF_2$ （HFC245fa）あるいは、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ （HFC365mfc）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は、含フッ素重合体の製造に使用する重合媒体として、オゾン破壊係数が0であり、さらにHBVEの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を使用する点にある。

なお、オゾン破壊係数とは、モントリオール議定書に定義されている数値であり、 CCl_3F （CFC-11）のオゾン破壊係数を1.0としたときの相対値として算出される。

HBVEの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤が、HBVEなどの炭化水素系単量体を含まない含フッ素系単量体の重合において重合速度を大きくできる理由は不明であるが、HBVEの溶解度が0.5%よりも小さいと、重合速度、特に初期の重合速度が遅くなるだけでなく、単量体混合物を使用する場合、得られる含フッ素共重合体の組成の変動が大きくなり、また得られた含フッ素共重合体を用いて形成した塗膜の耐熱性や耐衝撃性が低下すると共に外観もわるくなる。好ましくは1.0%以上である。

かかる特定のフッ素含有溶剤としては、たとえば炭素数3から4のHF

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/051875 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 2/06, 214/18 Nobuhiko [JP/JP]. 深川 亮一 (FUKAGAWA, Ryoichi) [JP/JP]. 田野 恵祐 (TANO, Keisuke) [JP/JP]. 谷澤 大輔 (TANIZAWA Daisuke) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/10831
- (22) 国際出願日: 2001 年 12 月 11 日 (11.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US.
特願 2000-390294
2000 年 12 月 22 日 (22.12.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津田 暢彦 (TSUDA, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROPOLYMERS

(54) 発明の名称: 含フッ素重合体の製造方法

(57) Abstract: The invention provides a process by which a fluoropolymer capable of forming a coating film excellent in mechanical properties, solvent resistance and chemical resistance can be efficiently produced at a high polymerization rate without CFC or HCFC having high ozone depletion potential, specifically, a process for producing a fluoropolymer by polymerizing a monomer component containing a fluoroolefin in a polymerization medium, where the polymerization medium is a fluorine-containing solvent which has an ozone depletion potential of 0 and the solubility of hydroxybutyl vinyl ether in which is 0.5 % or above.

(57) 要約:

重合速度が大きくて、かつオゾン破壊係数の大きなCFC、HCFCを使用することなく、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の力学特性、耐溶剤性、耐薬品性に優れる含フッ素重合体を効率よく製造できる方法を提供する。フルオロオレフィンを含む単量体を重合媒体中で重合して含フッ素重合体を製造するにあたり、該重合媒体としてオゾン破壊係数が0であり、さらにヒドロキシブチルビニルエーテルの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を使用する。

WO 02/051875 A1

明 細 書

含フッ素重合体の製造方法

技術分野

本発明は含フッ素重合体の製造方法に関し、詳しくは、環境破壊をもたらすことの少ない重合媒体を用いて得られる組成分布の変動が少ない含フッ素重合体であって、耐衝撃性、外観に優れた塗膜を形成しうる含フッ素重合体を効率よく製造する方法に関する。

背景技術

近年、含フッ素重合体は耐熱性、耐溶剤性、耐候性、耐薬品性などに優れた高分子材料であることから、その特徴を生かして種々の用途に利用されている。

含フッ素重合体の製造方法としては、溶液重合法や懸濁重合法、乳化重合法が知られており、溶液重合法や懸濁重合法の重合媒体としては、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）などの不活性溶媒が、高分子量の共重合体を与えることや重合速度などの点から通常用いられている。CFCの具体例としては、 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ （CFC113）、 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ （CFC114）などがあげられ、またHCFCの例としては、 $\text{CH}_3\text{FCCl}_2\text{F}$ （HCHC141b）、 $\text{CH}_3\text{FCClF}_2$ （HCFC142b）などがあげられるが、取り扱いの点からCFCが主に用いられていた。

しかし、オゾン層破壊が地球規模の環境破壊問題として国際的に取りあげられ、その原因物質として特定のCFC、HCFCの使用が禁止されるに至った。そのため、含フッ素重合体を製造する際に用いるCFC、HC

F Cの代替品開発の要請が大きい。

このC F Cの代替品としては、水素原子を含むヒドロフルオロカーボン(H F C)、フルオロカーボン(F C)が、小さなオゾン破壊係数を有するため提案されている。しかし、塩素を含まない溶剤を重合溶媒として使用した場合には、重合速度の低下の他に、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の外観、力学特性が低下するなどの問題があった。

また、WO 9 9 4 8 9 3 7には、ビニリデンフルオライドの共重合体を、H F C溶媒中で重合する技術が開示されているが、ビニリデンフルオライド共重合体以外の重合性に関する示唆はなく、さらに特定のモノマー溶解性を有するフッ素系溶剤が、ビニリデンフルオライドを含まないフルオロオレフィンの組み合わせにおいて重合効率面、応用特性面で有利であることも記載してはいない。

本発明は、このような背景のもとで、重合速度が大きくて、かつオゾン破壊係数の大きなC F C、H C F Cを使用することなく、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の力学特性、耐溶剤性、耐薬品性に優れる含フッ素重合体を効率よく製造する方法の提供を目的とする。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、オゾン破壊係数が0であり、ヒドロキシブチルビニルエーテル(H B V E)の溶解度が0. 5 %以上であるフッ素含有溶剤を重合媒体として用いることにより、その目的を達成しうることを見出した。

すなわち本発明は、フルオロオレフィンを含む単量体を重合媒体中で重合して含フッ素重合体を製造するにあたり、該重合媒体としてオゾン破壊係数が0であり、さらにH B V Eの溶解度が0. 5 %以上であるフッ素含有溶剤を使用する含フッ素重合体の製造方法に関する。

前記単量体としては、フルオロオレフィンの1種または2種以上、さらに要すれば炭化水素系単量体および／または官能基含有炭化水素系単量体を含む単量体混合物が適用できる。官能基含有炭化水素系単量体としては、HBVEが好ましい。

前記重合媒体は、好ましくは $R_fCH_2R_f$ （式中、 R_f は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～3、特に炭素数1または2のパーフルオロあるいはフルオロアルキル基）である。より具体的には、 $CF_3CH_2CHF_2$ （HFC245fa）あるいは、 $CF_3CH_2CF_2CH_3$ （HFC365mfc）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は、含フッ素重合体の製造に使用する重合媒体として、オゾン破壊係数が0であり、さらにHBVEの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を使用する点にある。

なお、オゾン破壊係数とは、モントリオール議定書に定義されている数値であり、 CCl_3F （CFC-11）のオゾン破壊係数を1.0としたときの相対値として算出される。

HBVEの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤が、HBVEなどの炭化水素系単量体を含まない含フッ素系単量体の重合において重合速度を大きくできる理由は不明であるが、HBVEの溶解度が0.5%よりも小さいと、重合速度、特に初期の重合速度が遅くなるだけでなく、単量体混合物を使用する場合、得られる含フッ素共重合体の組成の変動が大きくなり、また得られた含フッ素共重合体を用いて形成した塗膜の耐熱性や耐衝撃性が低下すると共に外観もわるくなる。好ましくは1.0%以上である。

かかる特定のフッ素含有溶剤としては、たとえば炭素数3から4のHF

Cとして、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CFHCF}_2\text{CH}_3$ などがあげられる。

また、それ以外に R_f^1OR （式中、 R_f^1 はオメガハイドロフルオロアルキル基。 R は炭素数1～3の非フッ素系アルキル基、特にメチル基またはエチル基）で表されるフッ素含有溶剤のうち、オゾン破壊係数が0でHBVEの溶解度が0.5%以上であるものも有用である。

上記の R_f^1OR としては、たとえば $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ などが好ましく使用される。

上記フッ素系溶剤の中でも、特に $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ などの $\text{R}_f\text{CH}_2\text{R}_f$ （式中、 R_f は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～3、特に炭素数1または2のパーフルオロあるいはフルオロアルキル基）の構造を有する溶剤を、重合媒体として使用することが好ましい。これは、得られた樹脂から塗膜を作製したときに、高光沢の外観の塗膜が得られるためである。

上記 $\text{R}_f\text{CH}_2\text{R}_f$ の構造を有する溶剤の中でも、特に $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ （沸点15℃）、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ （沸点40℃）が、室温付近での蒸気圧が低く、取り扱い面から好ましい。

本発明においては、重合媒体として前記のフッ素系溶剤を2種以上混合して使用してもよく、また水などの不活性溶媒を組み合わせることもできる。重合媒体の使用量は、重合させる単量体の種類により変化するが、単量体全量の重量に対して1～100倍量、好ましくは1～50倍

量である。

かかる特定の重合媒体を使用して重合する含フッ素単量体としては、フルオロオレフィンを単独または2種以上含む単量体混合物、または1種または2種以上の炭化水素系単量体および／または1種または2種以上の官能基含有炭化水素系単量体をさらに含む単量体混合物があげられる。

フルオロオレフィンとしては、テトラフルオロエチレン (TFE)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン (TrF)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、ペンタフルオロプロピレンなどがあげられる。これらのフルオロオレフィンを単独であるいは目的に応じ適宜組み合わせで重合する。さらに必要に応じて、共単量体として $F(CF_2)_4CH=CH_2$ や $F(CF_2)_4CF=CH_2$ などのパーフルオロアルキル基の炭素数が4～12の (パーフルオロアルキル) エチレン類； $R_f^2(OCFXCF_2)_mOCF=CF_2$ (式中、 R_f^2 は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、Xはフッ素原子またはトリフルオロメチル基、mは1～6の整数) などのパーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 類； $CH_3OCOCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ や $FSO_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ などを共重合させることもできる。

これらのなかでも、TFE/HFP共重合体 (FEP)、TFE/PAVE共重合体 (PFA) が、重合速度の改良効果が顕著である。

任意の共単量体成分である炭化水素系単量体としては、たとえばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル

ル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*t*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオイン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニルなどのビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどのアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステルなどのアルキルアリルエステル類があげられる。かかる炭化水素系共単量体は、2種以上を選択して使用してもよい。

また任意の共単量体である官能基含有炭化水素系単量体としては、たとえばヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類；イタコン酸、コハク酸、無水コハク酸、フマル酸、無水フマル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、パーフルオロブテン酸などカルボキシル基を含有する単量体；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテルなどのグリシジル基を含有する単量体；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテルなどのアミノ基を含有する単量体；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミドなどのアミド基を含有する単量体などがあげられる。特にヒドロキシブチルビニルエーテルが重合速度の点から好ましい。かかる共単量体は2種以上を選択して使用してもよい。

以上の単量体または単量体混合物を使用して重合して得られる含フッ素重合体としては、たとえばつぎのものがあげられる。

(含フッ素系単量体のみからなる含フッ素重合体)

TFE/PAVE共重合体(PFA)、TFE/HFP共重合体(FEP)またはTFE/HFP/PAVE共重合体。

(フルオロオレフィンと炭化水素系単量体との含フッ素共重合体)

エチレン/TFE共重合体(ETFE)、プロピレン/TFE共重合体、エチレン/HFP共重合体、CTFE/シクロヘキシルビニルエーテル共重合体。

(官能基含有炭化水素系単量体単位を含む含フッ素共重合体)

TFE/無水マレイン酸共重合体、TFE/アリルグリシジルエーテル共重合体、CTFE/シクロヘキシルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、CTFE/シクロヘキシルビニルエーテル/アリルグリシジルエーテル共重合体、TFE/HFP/エチレン/無水マレイン酸共重合体、TFE/HFP/エチレン/アリルグリシジルエーテル共重合体。

特に官能基含有炭化水素系単量体としてHBVEを必須成分とする含フッ素重合体であることが特に好ましい。そのような共重合体の例としては、TFE/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、TFE/エチレン/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、TFE/シクロヘキシルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、CTFE/シクロヘキシルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、CTFE/シクロヘキシルビニルエーテル/エチルビニルエーテル/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、TFE/HFP/エチレン/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、TFE/HFP/エチレン/安息香酸ビニル/ヒドロキシブチルビニルエーテル共重合体、TFE/HFP/エチレン/ｔ-ブチル安息香酸ビニル/ヒドロキシブチルビニルエーテ

ル共重合体などがあげられる。

本発明においては、重合形式として溶液重合法および懸濁重合法のいずれの形式も採用でき、使用する重合開始剤は重合形式に応じて従来慣用されているもののうちから適宜選ぶことができる。たとえば、ビス（クロロフルオロアシル）パーオキシド、ビス（パーフルオロアシル）パーオキシド、ビス（ ω -ヒドロパーフルオロアシル）パーオキシドなどの部分フッ素化有機過酸化物、ジ n -プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート構造を有する有機過酸化物、イソブチリルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシドなどのジアシル構造を有する有機過酸化物、クミルパーオキシネオデカネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシブチレートなどパーオキシエステル構造を有する有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物があげられる。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件などに応じて適宜変更できるが、通常は重合させる単量体全体に対して、0.005～5重量%、特に0.05～0.5重量%程度が採用される。

本発明の重合反応に際しては、広い範囲の反応条件が特に限定されずに採用しうる。たとえば重合反応温度は、重合開始源の種類などにより最適値が選定されうるが、通常は0～100℃程度、特に30～90℃程度が採用されうる。反応圧力も適宜選定しうるが、通常は0.1～5 MPa G、特に0.5～3 MPa G程度を採用するのが好ましい。本発明においては、過大の反応圧力を要することなく重合を有利に行なうことができるが、さらに高い圧力も採用しうるとともに、減圧条件でもよい。また、本発明は、回分式、連続式などを適宜採用できる。

本発明における重合において、重合体の分子量をコントロールする目的

で連鎖移動性を使用することもできる。連鎖移動剤としては、たとえばn-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；メチルメルカプタンなどのメルカプタン類などがある。添加量は用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりうるが、通常重合媒体に対して0.01重量%から20重量%の範囲で使用される。

以下、本発明の製造方法を実施例および比較例にしたがって説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

まず、フッ素含有溶剤に対するHBVEの溶解性を確認した。

容量300mlの耐圧ガラス容器中に、表1に示すフッ素含有溶剤10gを仕込み、続いてHBVE1gを入れた。室温で攪拌後、耐圧容器中の状態を目視観察、HBVEモノマーの分離が認められるものを不溶、均一になっているものを溶解（溶解度1%以上）と判定した。結果を表1に示す。なお、表1にはオゾン破壊係数も併せて示している。

表 1

溶媒	HBVE溶解性 (対溶剤1%濃度)	オゾン破壊係数
HFC245fa	溶解	0
HFC365mfc	溶解	0
HC ₂ F ₄ OCH ₃	溶解	0
HC ₂ F ₄ OC ₂ H ₅	溶解	0
F(CF ₂) ₄ OCH ₃	不溶	0
F(CF ₂) ₄ OC ₂ H ₅	不溶	0
FC-C318	不溶	0
HCFC141b	溶解	0.11

表1から、本発明で規定する要件を満たす重合媒体は、HFC245fa、HFC365mfc、 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OCH}_3$ 、 $\text{HC}_2\text{F}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ であることがわかる。

実施例1

容量4リットルのガラスライニングオートクレーブに脱イオン水1000gを仕込んだ後、窒素加圧、脱気を3回繰り返し、溶存酸素を除いた。減圧下にHFC245fa800gおよびパーフルオロプロピルビニルエーテル（以下、PPVEと略記する）40gを仕込んだ。攪拌下、内温を15℃に保ち、TFEを圧入して、オートクレーブ内圧力を0.3MPaGに保った。

ついで重合開始剤としてビス（2，2，3，3，4，4，5，5，6，6，7，7-ドデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド（以下、DHPと略記する。）3gを添加したところ、反応が直ちに開始した。反応の進行と共に圧力が低下するので、TFEを追加圧入してオートクレーブ内圧力を0.3MPaに保った。2時間反応を行なった後、攪拌を止め、未反応の単量体およびHFC245faをパージ除去した。

オートクレーブ内に生成していた白色粉末を水洗し、120℃で12時間乾燥して、PFA粉末256gを得た。このPFAの物性は、熔融粘度 6.4×10^4 ポアズ、TFE/PPVE=98/2モル%（熔融NMR測定による）であった。また、融点は308℃、熱分解開始温度は450℃であった。このPFAを用いて成形したフィルムの引張り強度は28.0MPa（308kgf/cm²）、伸びは289%であった。

比較例1

実施例1において、HFC245faに代えてFC-C318を使用した以外は実施例1と同様にして、3.7時間反応を行なった後、PFA粉末243gを得た。このPFAの物性は、熔融粘度 5.8×10^4 ポアズ、

TFE/PPVE=97.5/2.5モル%、融点301℃、熱分解開始温度436℃であった。このPFAを用いて成形したフィルムの引張り強度は28.1MPa (309kgf/cm²)、伸びは286%であった。

実施例1と比較例1の結果より、HFC245faを使用することによって、重合速度が速くなることがわかる。

実施例2

容量4リットルのガラスライニングオートクレーブに脱イオン水1000gを仕込んだ後、窒素加圧、脱気を3回繰り返し、溶存酸素を除いた。減圧下にHFC245fa1000gおよび2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ヘプタフルオロ-1-ペンテン（以下、7FPと略記する）5.5gを仕込んだ。攪拌下、内温を35℃に保ち、オートクレーブ内圧力が0.8MPaGで、気相部のTFE/エチレン組成が55/45（モル比）となるようにTFEとエチレンを圧入した。

ついで重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート2gを添加したところ、反応が直ちに開始した。反応の進行と共に圧力が降下するので、TFEおよびエチレンを追加圧入して、オートクレーブ内圧力が0.8MPaGで気相部のTFE/エチレン組成が55/45（モル比）となるように保った。また、7FPも4.5g逐次追加した。3時間反応を行なった後、未反応の単量体およびHFC245faをバージ除去した。

オートクレーブ内に生成していた白色粉末を水洗し、120℃で12時間乾燥して、ETFE粉末140gを得た。このETFEの物性は、熔融粘度 5.6×10^4 ポアズ、TFE/エチレン/7FP=53/44/3モル%（熔融NMR測定による。）であった。また、融点は263℃、熱分解温度は348℃であった。このETFEを用いて成形したフィルムの引張り強度は、42.3MPa (465kgf/cm²)、伸びは440

%であった。

比較例 2

実施例 2 において、HFC 245 f a に代えて FC-C 318 を使用した以外は実施例 2 と同様にして、4.2 時間反応を行なった後、ETFE 粉末 135 g を得た。この ETFE の物性は、熔融粘度 5.8×10^4 ポアズ、TFE/エチレン/HFP = 54/42/4 モル%、融点 265℃、熱分解温度 343℃ であった。この ETFE を用いて成形したフィルムの引張り強度は、36.3 MPa (400 kg f/cm^2)、伸びは 380 % であった。

実施例 2 と比較例 2 の結果より、HFC 245 f a を使用することによって、重合速度が速くなり、さらに得られた樹脂の力学特性が向上することがわかる。

実施例 3

容量 4 リットルのガラスライニングオートクレープに、脱イオン水 760 g、炭酸カリウム 7 g を仕込んだ後、窒素加圧、脱気を 3 回繰り返し、溶存酸素を除いた。減圧下に、HFC 245 f a 572 g、HFP 340 g、アリルグリシジルエーテル 3 g を仕込み 35℃ に温度を調整した。さらに TFE/エチレンの 82/18 モル% 比の単量体混合物で 1 MPa G まで圧力を調整、つぎにシクロヘキサン 4 g、イソブチリルパーオキシドのトルエン 25 % 溶液 24 g を仕込み反応を開始した。反応と共に圧力の降下が起こるので、TFE/エチレン/HFP の 45/39/16 モル% 比の単量体混合物を連続供給し、槽内圧力を 1 MPa G に保った。6 時間毎にアリルグリシジルエーテル 1.5 g およびイソブチリルパーオキシドのトルエン 25 % 溶液 12 g を追加しながら 12 時間反応を行なった後、槽内を常温、常圧に戻し、反応を終了とした。得られた固形分を洗浄、乾燥し、含フッ素共重合体の白色粉末 157 g を得た。えられた含フッ素

共重合体を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMRおよび元素分析法で分析したところ、TFE 34モル%、エチレン47モル%、HFP 12モル%およびアリルグリシジルエーテル7モル%からなる共重合体であり、ガラス転移温度は43℃、GPCによるスチレン換算分子量Mnは17000であった。

比較例 3

実施例1のHFC245faをFC-C318に代えた以外は、実施例1と同様にして12時間反応を行ない、含フッ素共重合体の白色粉末120gを得た。えられた含フッ素共重合体を ^{19}F -NMR、 ^1H -NMRおよび元素分析法で分析したところ、TFE 37モル%、エチレン45モル%、HFP 12モル%およびアリルグリシジルエーテル6モル%からなる共重合体であり、ガラス転移温度は42℃、GPCによるスチレン換算分子量Mnは14000であった。

実施例 4

容量4リットルのガラスライニングオートクレーブに、脱イオン水760g、炭酸カリウム7.6gを仕込んだ後、窒素加圧、脱気を3回繰り返して、溶存酸素を除いた。減圧下に、HFC245fa 600g、HFP 320g、ヒドロキシブチルビニルエーテル3.7g、*t*-ブチル安息香酸ビニル7.3gを仕込み35℃に温度を調整した。さらにTFE/エチレンの82/18モル%比のモノマーで1MPaGまで圧力を調整、イソブチルパーオキシサイドのトルエン25%溶液23gを仕込み反応を開始した。反応と共に圧力の降下が起こるので、TFE/エチレン/HFPの45/39/16モル%比の単量体混合物を連続供給し、槽内圧力を1MPaGに保った。4.5時間反応を行なった後、槽内を常温、常圧に戻し、反応を終了とした。得られた固形分を洗浄、乾燥し、含フッ素共重合体111gの白色粉末(TFE/エチレン/HFP/*t*-ブチル安息香酸ビニル共重合体)を得た。えられた含フッ素共重合体のガラス転移温度は56

℃、GPCによるスチレン換算分子量 M_n 18000であった。

実施例5～7

HFC245faに代えて表2に示す溶媒を使用した以外は実施例4と同様にして含フッ素重合体を製造した。重合時間、得られた含フッ素重合体の量、ガラス転移点および分子量を表2に示す。

比較例4～7

HFC245faに代えて表2に示す溶媒を使用し、重合時間を表2に示すものとした以外は実施例4と同様にして含フッ素重合体を製造した。得られた含フッ素重合体のガラス転移点および分子量を表2に示す。

実施例8

容量4リットルのガラスライニングオートクレープに、脱イオン水760g、炭酸カリウム7.6gを仕込んだ後、窒素加圧、脱気を3回繰り返し、溶存酸素を除いた。減圧下に、HFC245fa600g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)30g、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)140gを仕込み、さらにCTFE150gを仕込んだ後に、35℃に温度を調整した。イソブチルパーオキシサドのトルエン25%溶液15gを仕込み反応を開始、このときの槽内圧力は、0.4MPaGであった。6時間後にイソブチルパーオキシサドのトルエン25%溶液10gを追加し、さらに3時間反応後、槽内圧力が0.1MPaGとなった時点で、溶媒、残存モノマーをパージして反応の終了とした。得られた固形分を洗浄、乾燥し、CTFE/HBVE/CHVE共重合体216gの白色粉末を得た。得られた含フッ素共重合体のガラス転移温度は57℃であり、GPCによるスチレン換算分子量 M_n 20000であった。

表 2

	重合溶媒	重合時間 (時間)	重合体量 (g)	ガラス 転移点 (℃)	数平均 分子量 (Mn)
実施例					
5	HFC365mfc	4.2	125	55	17000
6	HC ₂ F ₄ OCH ₃	6.1	112	54	16000
7	HC ₂ F ₄ OC ₂ H ₅	7.3	109	56	15000
比較例					
4	F(CF ₂) ₄ OCH ₃	4.5	116	58	19000
5	F(CF ₂) ₄ OC ₂ H ₅	5.0	121	53	18000
6	FC-C318	5.3	127	55	17000
7	HCFC141b	4.8	108	57	16000

実施例9 (塗膜の性状)

実施例3で製造した含フッ素重合体粉末31g、酸化チタン タイピュアR960 18g、ドデカン2酸 3.5g、モダフロー 0.3gをポリエチレン袋に入れ、振盪混合した後、125℃で二軸熔融混練機(プリズム社製の16mmツインエクストルーダー)を使用して熔融混練し、冷却後、万能粉碎機(IKA社製)で室温で3分間粉碎し、得られた粉体を200メッシュのスクリーンを通して分級し、粉体塗料を得た。この粉体塗料組成物を、化成処理アルミ板上にコロナ式粉体塗装ガン(小野田セメント製GX3300)を用い、印加電圧40kVで塗装し、直後に200℃で20分間焼き付けを行ない、塗装板を得た。

この塗装板を用いて、以下の項目について試験を行なった。

光沢: ASTM D 523規定の60度入射光の反射率を測定する。

耐衝撃性試験: 18~27℃で、直径16mmの球形ヘッドをもつ耐衝撃性試験機(ガードナー耐衝撃性試験機)で、試験板が3mmの凹みが生じ

る荷重をかけて衝撃試験を行なう。20mm幅の粘着テープで剥離試験を行なう。塗膜の割れおよび剥離の有無で観測し、「異常なし」または「剥離」の基準で判定する。

光沢は63であり、耐衝撃性は「異常なし」であった。

比較例8

比較例3で製造した含フッ素重合体粉末31gを用いた以外は実施例10と同様にして塗装板を作製し、実施例10と同様にして塗膜の光沢および耐衝撃性を調べた。光沢は37であり、耐衝撃性は「剥離」であった。

実施例10～14および比較例9～12

表3に示す実施例および比較例でそれぞれ製造した含フッ素重合体粉末を用いドデカン2酸 3.5gを、ベスタゴンB-1530（ヒュルス社製、εカプロラクタムブロックイソシアネート）15.5gに変更した以外は実施例9と同様にして塗装板を作製し、実施例9と同様にして塗膜の光沢および耐衝撃性を調べた。結果を表3に示す。

表 3

	使用した樹脂	塗膜特性	
		光沢	耐衝撃性
実施例			
10	実施例4	66	異常なし
11	実施例5	64	異常なし
12	実施例6	56	異常なし
13	実施例7	54	異常なし
14	実施例8	70	微小クラック
比較例			
9	比較例4	43	クラック、剥離
10	比較例5	39	クラック、剥離
11	FC-C318	37	クラック、剥離
12	HCFC141b	65	異常なし

表 3 の結果より、HBVE が溶解しない溶媒中で重合して得られた含フッ素重合体は、光沢が出ず、さらに耐衝撃性が低下することがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、重合速度が大きくて、かつオゾン破壊係数の大きな CFC、HCFC を使用することなく、得られた含フッ素重合体を用いて形成した塗膜の力学特性、耐溶剤性、耐薬品性に優れる含フッ素重合体を効率よく製造できる。

請求の範囲

1. フルオロオレフィンを含む単量体を重合媒体中で重合して含フッ素重合体を製造するにあたり、該重合媒体としてオゾン破壊係数が0であり、さらにヒドロキシブチルビニルエーテルの溶解度が0.5%以上であるフッ素含有溶剤を使用する含フッ素重合体の製造方法。
2. 前記単量体が、炭化水素系単量体をさらに含む単量体混合物である請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 前記単量体が、官能基含有炭化水素系単量体をさらに含む単量体混合物である請求の範囲第1項または第2項記載の製造方法。
4. 前記官能基含有炭化水素系単量体が、ヒドロキシブチルビニルエーテルである請求の範囲第3項記載の製造方法。
5. 前記重合媒体が、 $R_fCH_2R_f$ （式中、 R_f は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～3のパーフルオロあるいはフルオロアルキル基）である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の製造方法。
6. 前記重合媒体が、 $CF_3CH_2CHF_2$ または $CF_3CH_2CF_2CH_3$ である請求の範囲第5項記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F2/06, 214/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F2/00-2/60, 14/18, 114/18, 214/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/I

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-199958, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	1-3, 5
A	JP, 11-92507, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims & WO 99105179 A & EP 928796 A & US 6258907 A	1-6
A	JP, 11-35638, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2002 (28.02.02)

Date of mailing of the international search report
12 March, 2002 (12.03.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/10831

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ C08F2/06, 214/18		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ¹ C08F2/00-2/60, 14/18, 114/18, 214/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-199958 A (旭硝子株式会社) 1994. 07. 19 特許請求の範囲及び【0007】 (ファミリーなし)	1-3, 5
A	JP 11-92507 A (旭硝子株式会社) 1999. 04. 06 特許請求の範囲&WO 99/05179 A&EP 92879 6 A&US 6258907 A	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	28. 02. 02	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493
		4 J 9543

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-35638 A (旭硝子株式会社) 1999. 02. 09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)